

"Verfahren zur Herstellung von linearen bzw. verzweigten Fettsäureestern durch heterogen katalysierte reaktive Rektifikation mit Vorreaktor"

Gebiet der Erfindung

5

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Veresterung von C1-C22-(Fett)säuren mit C1-C10-Monoalkanolen, C2-C5- Di- bzw. Trialkanolen, oder Mischungen hiervon, in flüssiger Phase im Gegenstromverfahren, in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren im Vorreaktor (1) und in der Reaktionskolonne (3), dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorreaktor (1) und eine Abtrenneinheit (2) der Reaktionskolonne (3) zur Verringerung der Viskosität des Reaktionsgemisches vorgeschaltet wird und über die Abtrenneinheit (2), zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts vor der Reaktionskolonne (3) das Reaktionswasser aus dem System entfernt wird.

10

Stand der Technik

15

Verfahren zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren sind bekannt, vgl. **H. Stage, Chemiker-Ztg./Chem.Apparatur 87, Nr. 18, 661 - 666 (1963)**. Die Veröffentlichung beschreibt die Veresterung von Fettsäuren mit Methanol und n-Butanol in bei Normaldruck betriebenen mehrteiligen Reaktionskolonnen mit Dampfprallböden. Üblicherweise erfolgt die technische kontinuierliche Fettsäureveresterung jedoch mehrstufig in Bodenkolonnen bei Drücken von 5 - 30 bar, vgl. **DE 2503195 C**.

20

In der **EP 0 334 154 B1** (Henkel) wird ein Verfahren zur kontinuierlichen, homogen katalysierten Veresterung von Fettsäuren mit Alkanolen im Gegenstrom in flüssiger Phase in einer Reaktionskolonne beschrieben, wobei Katalysatoren und Fettsäuren auf den obersten und Alkanole an den untersten Boden gegeben und bei einem Kopfdruck der Reaktionskolonne von 200 - 900 hPa umgesetzt werden. Durch dieses Verfahren sollen unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. die Dehydratisierung von verzweigten Monoalkanolen vermieden werden. Bei diesem homogen katalysierten Verfahren muß am Ende der Reaktion zusätzlich der homogene Katalysator entfernt werden. Dadurch ergeben sich höhere Verluste an Katalysatormenge, jedoch auch an Produkt.

25

30

Aus der **WO 90/11114** (Henkel) ist ein diskontinuierliches Verfahren zum Führen einer heterogen katalysierten Reaktion bekannt.

Allgemein wird bei diskontinuierlichen, heterogen katalysierten Verfahren der feste Katalysator bei der direkten Zugabe in den Reaktor durch Rührorgane zerkleinert und muß nach der Reaktion abfiltriert werden. In der WO 90/11114 wird nun ein Verfahren beschrieben, bei dem die Edukte in einem Reaktor vorgemischt und anschließend mittels Pumpen in einen außenliegenden Katalysatorbehälter eingebracht werden. Das Reaktionsgemisch strömt anschließend durch einen Dünnschicht- oder Fallfilmverdampfer. Durch die stetige Kontrolle z.B. der Säurezahl wird der Reaktionsfortschritt ermittelt. Bei diesem Verfahren ist nachteilig zu bewerten, dass es sich um ein diskontinuierliches Verfahren handelt. Als Nachteile der diskontinuierlichen Fahrweise sind nach **E. Fitzer, Technische Chemie, 4 Auflage, (1995)** auftretende Totzeiten beim Füllen, Entleeren, Aufheizen und Abkühlen, höhere Energiekosten und größerer Personalaufwand zu nennen.

Aus der **EP 0 474 996 A1** (Hüls) ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und Säuren durch flüssigphasige Gleichgewichtsreaktionen an Ionenaustauschern bekannt. Der Reaktion wird in einem Vorreaktor und einer Rektifikationskolonne mit zusätzlichen, außenliegenden Reaktoren durchgeführt. Wegen der hohen thermischen Belastung des Ionenaustauschers in einer Reaktionsdestillationskolonne und der schwierigen destillativen Trennung in Gegenwart von Ionenaustauschern muß die Veresterung und Rektifikation räumlich getrennt durchgeführt werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden diese Nachteile jedoch zuverlässig überwunden.

Aufgabe war es ein wirtschaftliches Verfahren zur Veresterung von (Fett)säuren mit Alkanolen zu entwickeln, wobei das Verfahren ein kontinuierliches, heterogen katalysiertes Verfahren sein sollte, frei von den bereits geschilderten Nachteilen. Weiterhin sollten die Farbe und der Geruch der Produkte, durch eine geringere thermische Belastung während der Herstellung verbessert werden.

Insbesondere war es wichtig ein verbessertes Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Säuren in Gegenwart von thermisch wenig belastbaren Ionenaustauschern zu entwickeln, bei dem es nicht nötig ist, apparativ die Trennung von Ionenaustauscher und Rektifikationskolonne durchzuführen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren befindet sich der Katalysator sowohl im Vorreaktor als auch in der Rektifikationskolonne. Eine räumliche Trennung ist nicht nötig. Diese Aufgaben wurden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Beschreibung der Erfindung

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Reaktionsgemisch aus (Fett)säuren und Alkanolen durch
5 einen Festbettreaktor (Vorreaktor) geleitet.

Hier findet eine Teilumsetzung zu den entsprechenden Estern statt. Dieses bereits teilumgesetzte, wesentlich niedrigviskosere Reaktionsgemisch wird, nach Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Wassers z.B. durch eine Abtrenneinheit, in die mit Katalysator beschickte Reaktionskolonne eingeleitet. Durch
10 den Einsatz eines Vorreaktors kann somit die Viskosität des Eduktstromes deutlich abgesenkt werden, wodurch eine gleichmäßige Durchströmung des Festbettes in der Kolonne erreicht wird. Das vorzeitige Abscheiden des Reaktionswassers vor der weiteren Veresterungsreaktion in der Reaktionskolonne verschiebt das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der entstehenden Ester.

Es ergeben sich verbesserte Produkteigenschaften, sowie eine Erhöhung der Ausbeuten. So können im beschriebenen Prozeß Umsätze bis zu 99.9% bezogen auf die eingesetzte schwerer flüchtige Komponente erreicht werden. Des weiteren werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Folge- bzw. Nebenreaktionen unterdrückt. Neben dem Vorteil der einfachen Regenerierung des Katalysators im Vorreaktor, wirkt er gleichzeitig auch als „Scavenger“ zum Abfangen möglicher Katalysatorgifte, wodurch die Standzeiten
20 des Katalysators in der Reaktionskolonne deutlich verlängert werden und so geringere Produktionskosten realisiert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Veresterung von C1-C22-(Fett)säuren mit C1-C10-Monoalkanolen, C2-C5- Di- bzw. Trialkanolen, oder Mischungen hiervon, in flüssiger Phase im
25 Gegenstromverfahren, in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren im Vorreaktor (1) und in der Reaktionskolonne (3), dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorreaktor (1) und eine Abtrenneinheit (2) der Reaktionskolonne (3) zur Verringerung der Viskosität des Reaktionsgemisches vorgeschaltet wird und über die Abtrenneinheit (2), zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts vor der Reaktionskolonne (3) das Reaktionswasser aus dem System entfernt wird.

30 Das Verfahren der Erfindung wird im folgenden anhand einer bevorzugten Anlage erläutert, wobei auf die **Zeichnung (Abb. 1)** Bezug genommen wird. Dies soll jedoch den Gegenstand der Erfindung nicht beschränken.

Zentrales Element einer solchen Anlage ist der Vorreaktor (1), der die Wasserabtrennung (Abtrenneinheit) (2) und eine Vielzahl von Glockenböden aufweisende Reaktionskolonne (3) mit aufgesetztem Rektifikationsteil (4). Sowohl der Vorreaktor als auch in die Reaktionskolonne sind mit Katalysator befüllt. Säuren und Alkanole werden durch den mit Katalysator gefüllten Vorreaktor geleitet. Hier findet eine Teilumsetzung zum Ester statt. Das vorveresterte Produkt wird flüssig, und bereits in seiner Viskosität erniedrigt, durch eine Abtrenneinheit (2) geleitet, die sich zwischen Vorreaktor und Reaktionskolonne befindet. Dabei wird das entstehende Reaktionswasser aus dem teilumgesetzten Reaktionsgemisch entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion in Richtung Produkte verschoben, was zu einer erhöhten Ausbeute an Estern führt.

10

Die Abtrennung des Reaktionswassers wird, je nach eingesetztem Alkanol, mittels Flashverfahren bzw. Abscheider, vorzugsweise mit einem Fallfilmverdampfer, oder mit einem Phasenabscheider durchgeführt. Dabei wird je nach eingesetztem Alkohol das Wasser unterschiedlich abgetrennt. So wird beim Einsatz der kurzkettigen Alkohole Methanol bzw. Ethanol das Wasser mit Hilfe eines **Flashbehälters** zusammen mit einem Teil des Alkohols aus dem Prozeßstrom entfernt. Auf dieselbe Weise wird beim Einsatz kurzkettiger Carbonsäuren (z.B. Essigsäure bei der Triacetinherstellung) das entstehende Wasser zusammen mit einem Teil der Essigsäure aus dem Strom ausgeschleust. Unter Verwendung anderer Alkohole, wie Butanol bzw. 2-Ethylhexanol kann ein **Phasenabscheider** zur Abtrennung des Wassers verwendet werden. Weiterhin können geeignete **Membranverfahren** zur Abtrennung genutzt werden.

20

Die teilumgesetzte Reaktionsmischung wird sodann in die Reaktionskolonne (3) eingespeist. Der heterogene Katalysator ist direkt auf den Kolonnenböden aufgebracht. Die Kolonne (3) wird im Gegenstromverfahren betrieben. Allgemein werden hierbei die **leichter siedenden Komponenten**, z.B. Alkanole im Sumpf der Kolonne eingespeist, die **schwerer siedenden Komponenten**, wie das teilumgesetzte Reaktionsprodukt, am obersten Boden der Reaktivrektifikationskolonne (3). Im Falle der Veresterung von Glycerin mit Essigsäure wird jedoch die Säure als leichter siedende Komponente im Sumpf der Kolonne eingespeist.

25

Die weitere Veresterungsreaktion findet in der Kolonne statt. Das entstehende Reaktionsprodukt wird im Sumpf der Kolonne abgezogen. Eine weitere Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation und gegebenenfalls durch Desodorierung. Die durch die Destillation abgetrennten Komponenten können dem Prozeß durch Einleitung in den Vorreaktor (1) und/oder durch Einspeisung in den Sumpf der Kolonne (3) wieder zugeführt werden.

30

Im aufgesetzten Rektifikationsteil (4) der Reaktionskolonne wird ein Gemisch aus Leichtsieder (Alkanol bzw. Säure) und Wasser abdestilliert. Je nach verwendetem Leichtsieder sieht die weitere Aufarbeitung des Gemisches über die Abtrenneinheit (5) unterschiedlich aus. So wird beim Einsatz der kurzkettigen Alkohole Methanol bzw. Ethanol die Trennung von Wasser mit Hilfe einer **zusätzlichen Kolonne** vorgenommen. Unter Verwendung anderer Alkohole, wie Butanol bzw. 2-Ethylhexanol kann ein **Phasenabscheider** zur Abtrennung des Wassers verwendet werden. Als weitere Möglichkeit sind auch **Membranverfahren** zur Überwindung z.B. azeotroper Punkte im System einsetzbar.

Der abgetrennte Leichtsieder wird teilweise als Rückfluß wieder in die Kolonne (3) bzw. als Feed in den Vorreaktor (1) eingespeist. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß Stickstoff als zusätzliches Strippmittel (Schleppmittel) zur Entfernung des Reaktionswassers verwendet wird. Der Stickstoff wird am untersten Boden in die Kolonne eingespeist. Durch den Einsatz des Stickstoffs wird außerdem die Dampfbelastung im unteren Teil der Kolonne erhöht, wodurch ein „Durchregnen“ der flüssigen Phase verhindert wird. Weiterhin wird durch den Einsatz des Stickstoffs ein günstigeres Einsatzverhältnis (Fett)säure zu Alkohol erreicht. Bei festgelegter, benötigter Dampfbelastung in der Kolonne kann unter Verwendung von Stickstoff eine geringere Alkoholmenge eingesetzt werden, als bei der konventionellen Fahrweise. Dies führt zu einer wirtschaftlich vorteilhafteren Produktion. Gleichzeitig bewirkt die Einleitung von Stickstoff durch die Reaktionskolonne eine Desodorierung der Reaktionsmischung. Es können so Produkte erhalten werden, die gegebenenfalls bereits ohne zusätzliche Desodorierung einen sensorisch einwandfreien Geruch aufweisen. Dies ist besonders vorteilhaft für den Einsatz dieser Produkte in Kosmetika.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird deshalb ein Verfahren beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Stickstoff am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird um die Dampfbelastung im unteren Teil der Reaktionskolonne zu erhöhen. Insbesondere bevorzugt ist weiterhin ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Stickstoff als Strippmittel am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird zur zusätzlichen Entfernung des Reaktionswassers. Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Stickstoff zur Desodorierung am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird.

Vorreaktor

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Vorreaktor (1) ein Festbettreaktor. Im Festbettreaktor wird das Katalysatormaterial durch geeignete Elemente, z.B. durch Spaltsiebe, zurückgehalten.

Reaktionskolonne und Rektifikationsteil

5

Als für das Verfahren geeignete Reaktionskolonnen (3) sind allgemein sämtliche üblichen Bodenkolonnen wie Siebbodenkolonnen zu nennen, insbesondere jedoch Glockenbodenkolonnen mit hohen Flüssigkeitsständen.

- 10 Typische Vertreter dieser Kolonnen sind in der EP – B-0033929 und DE-A-3146142 beschrieben. Die Verwendung dieser Kolonnengeneration ist vorteilhaft, da ein geringerer Alkoholüberschuß als in konventionellen Kolonnen realisiert werden muß, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Der Katalysator ist direkt auf den Kolonnenböden in der Reaktionskolonne (3) aufgebracht.

15 Temperatur und Druck

- Die Reaktion findet im Festbettreaktor bei Temperaturen zwischen 50 und 150, vorzugsweise 80 bis 120 °C und Drücken zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise 1 bis 5 bar statt. Die Veresterung in der reaktiven Rektifikationskolonne findet bei Temperaturen zwischen 50 und 200, vorzugsweise 80 bis 150 °C und
- 20 Drücken zwischen 0,1 und 10 bar, vorzugsweise 0.1 bis 5 bar statt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird deshalb ein Verfahren beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Veresterung bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise 80 bis 150°C durchgeführt wird.

25

Alkanole

- Geeignete Alkanole sind lineare oder verzweigte Monoalkanole, Di- bzw. Trialkanole oder Mischungen hiervon. In einer bevorzugten Ausführungsform werden lineare oder verzweigte **Monoalkohole** mit C1 bis
- 30 C 10, vorzugsweise C1 bis C8 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Es handelt sich hierbei beispielsweise um Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol sowie deren Isomere. Insbesondere bevorzugt werden die (Fett)säuren mit iso-Propanol oder 2-Ethylhexanol verestert.

Als lineare oder verzweigte Di- bzw. Trialkanole mit C 2 bis C 5 Kohlenstoffatomen können beispielsweise Glycerin, Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol und Pentandiol, deren Isomere, sowie deren Halbester eingesetzt werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform werden die (Fett)säuren deshalb mit C2 bis C5 Di- bzw. Trialkanolen, vorzugsweise C2 bis C3 Di- bzw. Trialkanolen, insbesondere mit Glycerin verestert.

(Fett)säuren

Als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Ester eignen sich (Fett)säuren mit insgesamt C1 bis C22 Kohlenstoffatomen. Unter den Begriff (Fett)säuren sind sowohl ein- und mehrwertige Carbonsäuren als auch aliphatische Fettsäuren zu verstehen.

Geeignete **Carbonsäuren** sind Ameisensäure, Essigsäure, sowie Adipinsäure, Dodecandisäure, Citronensäure, Isophthalsäure.

Unter **aliphatischen Fettsäuren** sind aliphatische Carbonsäuren der Formel (I) zu verstehen,

R¹CO-OH

(I)

in der R¹CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäure. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz von Vorlaufettsäuren mit 6 - 12 Kohlenstoffatomen, der insbesondere bei der Aufarbeitung von Fettsäuregemischen natürlichen Ursprungs in großen Mengen anfällt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden C6 bis C 22 (Fett)säuren, vorzugsweise C8 bis C18 (Fett)säuren, insbesondere C 10 bis C16 (Fett)säuren eingesetzt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird ein Verfahren beansprucht, bei dem C1 bis C5 Carbonsäuren mit C2 bis C3 Di- bzw. Trialkanolen, insbesondere Essigsäure mit Glycerin verestert wird.

Katalysator

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Katalysatoren eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von basischen oder sauren Anionen- oder Kationenaustauscher auf organischer oder anorganischer Basis oder sauer eingestellten Tonerden, Zeolithen oder speziell aufgearbeiteten Bleicherden, sowie Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von stark sauren Kationenaustauscher, Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetalloxiden bzw. organofunktionellen Polysiloxanen.

10

In einer besonderen Ausführungsform ist der Einsatz von sauren Kationenaustauschern als Katalysator bevorzugt. Beispielhaft wird hier auf den Katalysator der Firma Rohm & Haas Amberlyst 17 (XE-386) verwiesen.

15 Vorzugsweise setzt man die schwerer siedende Komponente (z.B. (Fett)säuren) zur leichter siedenden Komponente (z.B. Monoalkanole) in molaren Verhältnissen - berechnet für die Umsetzung einer Carboxylgruppe mit einer Hydroxyl-Gruppe - von maximal 1:2, vorzugsweise von 1:1,5, insbesondere 1:1 ein. D.h. die leichter siedende Komponente soll maximal mit zweifachem Überschuß vorliegen.

20 Werden mehrwertige (Fett)säuren, bzw. Di- oder Trialkanole eingesetzt, muß das Molverhältnis unter Berücksichtigung der gewünschten Produkte (Partial-und/oder Vollester) entsprechend multipliziert und angepaßt werden. Wiederum soll gelten, dass die leichter siedende Komponente maximal im zweifachen Überschuß vorliegt.

25 Beispielhaft sei hier aufgezeigt, dass für die Umsetzung von Glycerin (schwerer siedende Komponente) mit Essigsäure (leichter siedende Komponente) diese maximal im Verhältnis 1:6 (d.h. zweifacher Überschuß der Essigsäure), vorzugsweise 1:4,5, insbesondere 1:3 eingesetzt werden.

Beispiele

Beispiel 1

5 Als Katalysator für die Reaktion wird Amberlyst 17 (XE-386) der Firma Rohm & Haas verwendet. Der Katalysator wird in einem beheizten Glasdoppelmantel ($V_{\max} = 200\text{ml}$; $D = 20\text{ mm}$) als Festbettreaktor und in der Reaktionskolonne (27 Glockenböden, $D = 50\text{ mm}$, 1 Glocke pro Boden) vorgelegt. Die folgende Veresterung von Essigsäure mit Glycerin wird bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Das Glycerin wird zusammen mit einem Teil der Essigsäure ($\text{ES/Gly} = 4/1\text{ [mol/mol]}$) in den Vorreaktor eingespeist. Der Volumenstrom beträgt

10 169 g/h . Nach der ersten Reaktionsstufe beträgt der Umsatz 56% . Das vorveresterte Produkt wird flüssig am obersten Boden der Reaktionskolonne eingespeist. Im Gegenstrom wird die Essigsäure überhitzt und dampfförmig mit einem Volumenstrom von 268 g/h eingesetzt. Essigsäure/Wasser wird am Kopf der Kolonne und das Reaktionsprodukt im Sumpf der Kolonne abgezogen. Der Kopfdruck innerhalb der Kolonne beträgt 200 mbar . Der Umsatz bezogen auf Glycerin beträgt 88.7% im Sumpf. Um auf den gewünschten

15 Umsatz $>98\%$ zu kommen wird die Kolonne ein zweites Mal durchlaufen, wobei ein nahezu vollständiger Umsatz (99.9%) bezogen auf Glycerin erreicht wird. Die Betriebsbedingungen wurden analog dem ersten Durchlauf gewählt. Die Zusammensetzung der Produktmuster nach Durchlauf eins und zwei sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt eine Nachreaktion mit Essigsäureanhydrid, eine Essigsäureabtrennung und eine Triacetindestillation.

20

Tabelle 1 Zusammensetzung der Produktmuster

| Massenanteile [Gew.-%] | | | | | | |
|------------------------|------------|----------|--------|------------|----------|-----------|
| Durchlauf | Essigsäure | Glycerin | Wasser | Monoacetin | Diacetin | Triacetin |
| 1 | 52,0 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 13,7 | 33,4 |
| 2 | 50,6 | - | <0,1 | - | 0,7 | 48,7 |

Beispiel 2

25

Die Vorgehensweise in Beispiel 1 wird wiederholt und als Katalysator für die Reaktion wird Amberlyst 17 (XE-386) der Firma Rohm & Haas verwendet. Die folgende Veresterung von Essigsäure mit Glycerin wird bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Das Glycerin wird zusammen mit einem Teil der Essigsäure ($\text{ES/Gly} = 1/1\text{ [mol/mol]}$) in den Vorreaktor eingespeist. Der Volumenstrom beträgt 174 g/h . Nach der ersten Reaktions-

stufe beträgt der Umsatz 23.5 %. Das vorveresterte Produkt wird flüssig am obersten Boden der Reaktionskolonne eingespeist. Im Gegenstrom wird die Essigsäure dampfförmig mit einem Volumenstrom von 262 g/h eingesetzt. Essigsäure/Wasser wird am Kopf der Kolonne und das Reaktionsprodukt im Sumpf der Kolonne abgezogen. Der Umsatz bezogen auf Glycerin beträgt 65 % im Sumpf. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt eine Nachreaktion mit Essigsäureanhydrid, eine Essigsäureabtrennung und eine Triacetindestillation.

"Patentansprüche"

1. Verfahren zur kontinuierlichen Veresterung von C1-C22-(Fett)säuren mit C1-C10-Monoalkanolen, C2-C5- Di- bzw. Trialkanolen, oder Mischungen hiervon, in flüssiger Phase im Gegenstromverfahren, in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren im Vorreaktor (1) und in der Reaktionskolonne (3), **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Vorreaktor (1) und eine Abtrenneinheit (2) der Reaktionskolonne (3) zur Verringerung der Viskosität des Reaktionsgemisches vorgeschaltet wird und über die Abtrenneinheit (2), zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts vor der Reaktionskolonne (3) das Reaktionswasser aus dem System entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Stickstoff am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird um die Dampfbelastung im unteren Teil der Reaktionskolonne zu erhöhen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass Stickstoff als Strippmittel am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird zur zusätzlichen Entfernung des Reaktionswassers.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass Stickstoff zur Desodorierung am untersten Boden der Reaktionskolonne (3) zugespeist wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Vorreaktor (1) ein Festbettreaktor ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Veresterung bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise 80 bis 150°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die (Fett)säuren mit C1-C10-Monoalkanolen, vorzugsweise mit C1-C8-Monoalkanolen, insbesondere mit iso-Propanol oder 2-Ethylhexanol verestert.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die (Fett)säuren mit C2-C5-Di- bzw. Trialkanolen, vorzugsweise mit C2-C3-Di- bzw. Trialkanolen, insbesondere mit Glycerin verestert.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als (Fett)säuren bevorzugt C6-C22-Fettsäuren, vorzugsweise C8-C18-Fettsäuren, insbesondere C10-C16-Fettsäuren eingesetzt werden.

- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man C1-C5 Carbonsäuren mit C2-C3-Di- bzw. Trialkanolen, insbesondere Essigsäure mit Glycerin verestert.

- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Veresterungskatalysatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von basischen oder sauren Anionen- oder Kationenaustauscher auf organischer oder anorganischer Basis oder sauer eingestellten Tonerden, Zeolithen oder speziell aufgearbeiteten Bleicherden, sowie Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen einsetzt.

- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Katalysator saure Kationenaustauscher eingesetzt werden.

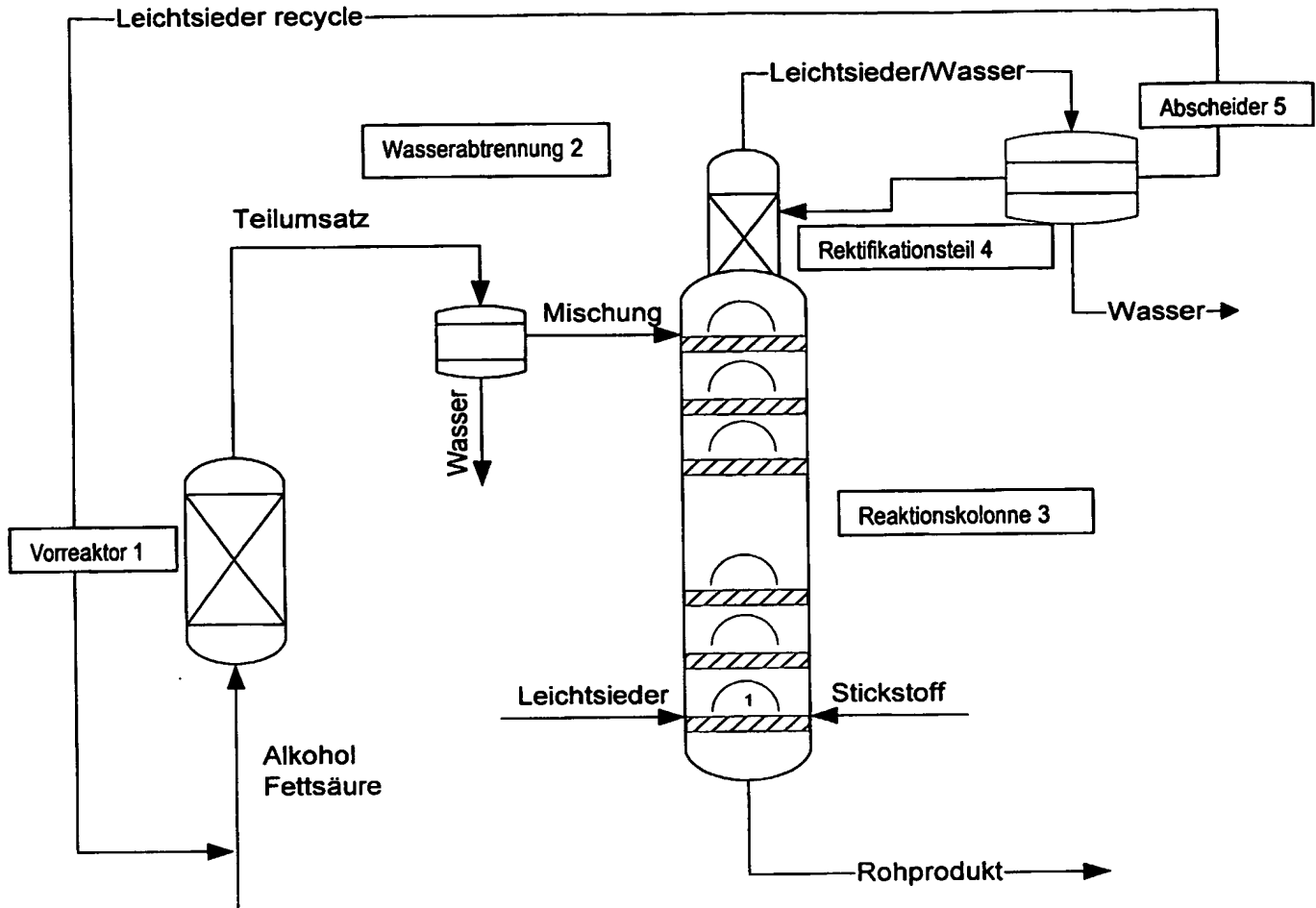


Abb.1 Verfahrenskonzept zur wirtschaftlichen Herstellung langkettiger Fettsäureester

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C69/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 474 996 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18 March 1992 (1992-03-18) cited in the application the whole document | 1-12 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199339 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1993-309881 XP002278667 & SU 671 223 A (DYSHLOVOI V I), 23 October 1992 (1992-10-23) abstract | 1-12 |
| X | EP 0 141 975 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22 May 1985 (1985-05-22) page 2, line 1-32 claim 1 | 1-12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13563

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0474996 | A | 18-03-1992 | DE 4027639 A1 | 05-03-1992 |
| | | | DE 59100505 D1 | 25-11-1993 |
| | | | EP 0474996 A1 | 18-03-1992 |
| | | | US 5177229 A | 05-01-1993 |
| SU 671223 | A | 23-10-1992 | SU 671223 A1 | 23-10-1992 |
| EP 0141975 | A | 22-05-1985 | DE 3337101 A1 | 02-05-1985 |
| | | | DE 3470733 D1 | 01-06-1988 |
| | | | EP 0141975 A2 | 22-05-1985 |
| | | | ES 8507458 A1 | 16-12-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13563

| A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C67/08 C07C69/24 | | |
|---|--|--|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 474 996 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-12 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199339 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1993-309881 XP002278667 & SU 671 223 A (DYSHLOVOI V I), 23. Oktober 1992 (1992-10-23) Zusammenfassung | 1-12 |
| X | EP 0 141 975 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22. Mai 1985 (1985-05-22) Seite 2, Zeile 1-32 Anspruch 1 | 1-12 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. April 2004 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07/06/2004 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Goetz, G |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13563

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0474996 | A | 18-03-1992 | DE 4027639 A1 05-03-1992 |
| | | DE 59100505 D1 25-11-1993 | |
| | | EP 0474996 A1 18-03-1992 | |
| | | US 5177229 A 05-01-1993 | |
| SU 671223 | A | 23-10-1992 | SU 671223 A1 23-10-1992 |
| EP 0141975 | A | 22-05-1985 | DE 3337101 A1 02-05-1985 |
| | | DE 3470733 D1 01-06-1988 | |
| | | EP 0141975 A2 22-05-1985 | |
| | | ES 8507458 A1 16-12-1985 | |